

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

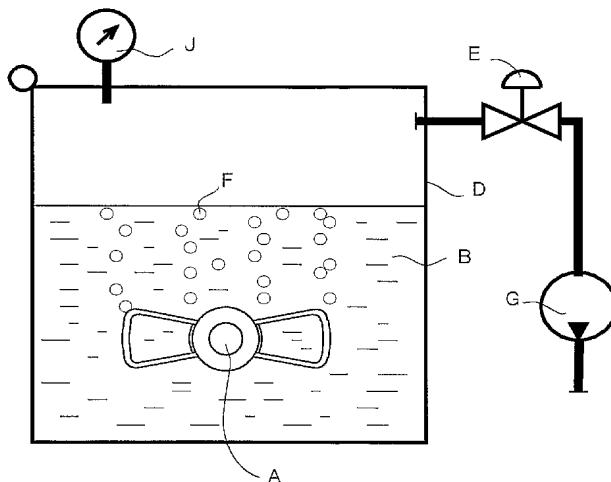
(10) 国際公開番号  
WO 2005/070587 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B22C 7/02, (72) 発明者; および  
9/04, 9/10, B29C 41/14, 59/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北 太郎 (KITA, Taro) [JP/JP]; 〒2291132 神奈川県相模原市橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 鎌田 和樹 (KAMATA, Kazuki) [JP/JP]; 〒2291132 神奈川県相模原市橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 松村 実 (MATSUMURA, Minoru) [JP/JP]; 〒2291132 神奈川県相模原市橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 齊藤 昭雄 (SAITO, Akio) [JP/JP]; 〒2291132 神奈川県相模原市橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 菊地 原 正人 (KIKUCHIHARA, Masato) [JP/JP]; 〒2291132 神奈川県相模原市橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000596
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 23 日 (23.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 湘南デザイン株式会社 (SHONAN DESIGN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2291132 神奈川県相模原市橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 Kanagawa (JP).

[ 続 葉 有 ]

(54) Title: METHOD OF SMOOTHING SURFACE AND PROCESS OF LOST WAX PRECISION CASTING WITH RESIN MODEL HAVING ITS SURFACE SMOOTHED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 表面平滑化法及び該方法によって平滑化した表面を有する樹脂模型を用いたロストワックス精密鑄造法



(57) Abstract: When a powder-sintered laminated resin model of powdery resin fabricated according to sintering/laminating shaping technique is applied to lost wax precision casting, casting products have rough finished surfaces causing a marked drop of commercial value. Thus, there is provided a method of smoothing the porous uneven surface of powder-sintered laminated resin model, comprising a resin impregnation step of dipping the powder-sintered laminated resin model (A) in a two-pack reaction hardening type urethane resin solution (B) of 1 to 5 min pot life and 7 to 30 Pas viscosity and effecting pressure reduction so as to impregnate the surface of the resin model (A) with the two-pack reaction hardening type urethane resin solution (B) and a resin hardening step of updrawing the powder-sintered laminated resin model (A) having been impregnated with the two-pack reaction hardening type urethane resin solution (B) from the two-pack reaction hardening type urethane resin solution (B) and hardening the same.

(57) 要約: 焼結積層造型工法において製作された粉末樹脂からなる粉末焼結積層樹脂模型をロストワックス精密鑄造に適応させると、鑄造品の仕上がり表面が粗く商品価値が大きく減衰する。このため、ポーラスな凹凸表面を有する粉末焼結積層樹脂模型の表面平滑化法は、前記粉末焼結積層樹脂模型 (A) を、可使時間 1 ~ 5 分、粘度 7 ~ 30 Pas の 2 液

[ 続 葉 有 ]



WO 2005/070587 A1



(74) 代理人: 大貫 和保, 外(ONUKE, Kazuyasu et al.); 〒1500002 東京都渋谷区渋谷 1 丁目 8 番 8 号新栄宮益ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

反応硬化型ウレタン樹脂液 (B) に浸漬して減圧し、前記樹脂模型 (A) の表面に 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (B) を含浸させる樹脂含浸工程と、前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (B) が含浸した前記粉末焼結積層樹脂模型 (A) を前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 (B) から引き上げて硬化させる樹脂硬化工程とによって構成される。

## 明 細 書

表面平滑化法及び該方法によって平滑化した表面を有する樹脂模型を用いたロストワックス精密鑄造法

5

## 技術分野

本発明は粉末焼結積層造型工法によって製造されるポーラスな凹凸表面を有する粉末積層樹脂模型（A）の表面を平滑化する方法に関するものである。より詳しくは、樹脂微粉末をコンピュータ制御された炭酸ガスレーザーを照射し焼結積層することによって得られる模型の表面を平滑化し、ロウ模型の代替え模型としてロストワックス精密鑄造に適応させるものである。

10

## 背景技術

従来技術として、まずロストワックス精密鑄造法を説明する。次いで、ロストワックス精密鑄造用模型として使用される模型について説明し、本発明に使用する粉末焼結積層樹脂模型について説明する。その上で、ポーラスな凹凸を有する粉末積層樹脂模型表面に樹脂層を設けて固体表面を平滑化する従来技術について説明する。

15

まず、ロストワックス精密鑄造法を説明する。ロストワックス精密鑄造法とは金型に熔融したロウ成分を射出し冷却後脱型することによって、鑄造物製品と同じ形状のロウ模型を製作し、ロウ模型の表面を耐火物で塗り固め、加熱してロウ模型を熔融流出させ、高温焼成によって完全に燃やし切り、空洞化した鑄型を製作するものである。そして、その鑄型に熔融した合金を注湯し、冷却固化させた後、鑄型を砕いて鑄造物を取り出すと言った製造工程を経るものである。

20

25

次ぎに、ロストワックス精密鑄造法に用いられる模型について説明する。ロストワックス精密鑄造法に用いられる模型材料は、上記の通りロウ模型が一般的である。模型材料については各種各様な研究開発が成されている。現在模型として使用されるロウ模型のロウ成分としては、パラフィン、ロジン、カルナバワックス、テレフタル酸の配合物が一般的である。ロウ成分については、鑄造便覧（日本鑄物協会編集）に詳細が記載されている。また最近では、特開平 5 - 3 8 5 4 9 号公報で、ロウ成分にメラミン粉体を配合したロウ成分の有効性が報告されている。ロウ成分が高温溶融し脱ロウし易い特性を保持する限り、ロウ模型の機械的強度物性を向上させるには限界があると考えられる。そのため、模型として、合成樹脂とロウ模型を積層合体させる方式が報告されて来た。特開平 5 - 2 3 7 9 1 号公報は、ワックス表面に合成樹脂膜を形成させた模型ある。特開平 5 - 3 2 9 1 7 4 号公報は、歯用綴模型を加熱溶融樹脂で製作し、模型としたものである。

15 特開平 7 - 9 0 8 4 号公報は、光硬化性樹脂シートにロストワックス台を積層した模型である。特開平 7 - 2 9 9 5 4 2 号公報は、綿糸や合成材料からなる刺繍模型にワックス・プラスチック材料を塗布した模型である。特開平 7 - 4 7 4 4 3 号公報は、光硬化性樹脂模型や熱溶解樹脂積層模型を金型に挿入し、ロストワックスを射出成形した模型

20 である。特開 2 0 0 0 - 2 6 3 1 8 6 号公報は、紫外線硬化樹脂模型にロストワックス台を積層した模型である。このように、模型の一部または全体に合成樹脂が用いられるように成って来たが、これは主にロウ模型の形状保持性向上、簡便な模型製作を狙ったものである。

また近年、造形工法のデジタル化が発達し、それに伴って光硬化樹脂

25 を用いた光造形工法や紙を用いた紙積層造形工法、熱可塑性樹脂粉末などを用いた粉末焼結積層造形工法等、コンピュータ制御積層造形工

法が発達して来た。

光造型工法とは、光硬化性樹脂液にコンピュータ制御された紫外線を照射し、ドーナツ板状に硬化積層させて、立体的造型物を得るものである。一方、粉末焼結積層造型工法とは、樹脂の微粉末にコンピュータ制御された炭酸ガスレーザー光を照射し、樹脂粉末の表面を溶融融着させ積層造型するものである。このような積層造型工法において製造される模型がロストワックス精密鑄造用ロウ模型代替えとして検討された結果、高温溶融流失性能を有するポリスチレン粉末焼結積層模型が有望であるとして、EOS社製レーザー焼結型RP装置INT  
10 /樹脂粉末Pが上市されている。EOS社のロストワックス用精密粉末樹脂焼結模型にはポリスチレン粉末（粒径60～85ミクロン）が使用されている。

一方、最もポピュラーな固体表面平滑化方法は固体表面へ塗料を塗ることである。塗装の目的は、下地保護と、美観付与と、意識高揚付与の3つである。表面特性の付与には、表面の平滑化が存在する。塗膜の厚さは、通常ではせいぜい10～30ミクロン、厚膜塗料では100～200ミクロンで、こういった膜厚領域で表面平滑化がなされる。

しかしながら、下地がこういった領域よりも大きな凹凸を有する場合  
20 合には、パテ付けで下地の凹凸や不整を調整することが必要となる。パテ付けの主目的を表面平滑化とする場合には、乾燥硬化パテ表面をサンドペーパー掛けした後に塗装するのが一般的である。また、固体表面へフラットな紙・フィルム等を貼り付けることも表面平滑化効果をもたらすものである。壁紙の貼り付け・化粧フィルムの貼り付け等  
25 は、塗装と同様に、保護・意匠性を狙うのがそもそもの目的である。

一方、固体表面から固体内部のポーラス部位へ樹脂液を含浸させ、

強度向上・耐久性向上・特殊表面特性付与と同時に、表面平滑性が付与される場合も数多く存在する。例えば、コンクリート表面から内部へMMAモノマーを含浸させ、その後ラジカル重合させたポリマー含有コンクリートがある。これは、強度・耐久性が向上するから海洋土木に使用されている。コンクリートの表面は凹凸が必ず存在するものであるが、ポリマー含浸コンクリートの場合には、付随的にコンクリート表面の凹凸が平滑化されることになる。木材の表面から内部へ重合性モノマーを含浸させるやり方もほぼ同様なことが言える。

このように、特定の固体表面に特定の樹脂層を設けることにより特定の効果を生み出すものについての広義の工法は公知であるが、目的と効果にそれぞれ特異性を持っているものである。

粉末焼結積層模型のポーラスな凹凸を有する表面を平滑化する方法の従来例としては、EOS社がロウ成分を模型表面に塗布する形態を提示しているが、その他の方法については、未だ公に報告されたものは無い。

粉末焼結積層造型工法において製造されるロストワックス精密鑄造用模型は、コンピュータ制御された炭酸ガスレーザーを樹脂粉末に照射することにより、粒径が60～85ミクロンの粒子が表面溶融によって部分融合した状態にあり、また積層ピッチが0.05～0.2mmであるため、その表面は目視で表面の凹凸が確認でき、指で触れると明らかに粒子が連続した凹凸表面であることが確認できる。この粉末焼結積層模型をロストワックス精密鑄造に供すると模型表面が鑄型内面に転写され、更に鑄造品表面に結構精度良く転写されるために、極めの細かい鑄肌・シャープエッジ・滑らかな曲面が出にくく、見た目に優れた鑄造品としてはほど遠いものである。

このように、粉末焼結積層造型工法の最大の欠点は、積層ピッチが

模型表面にそのまま出現し、階段状に積層されるために曲面部位に段落が発生、微粉末を溶融、融着させるために、造型物表面の粒径跡が残留するため、平滑面・滑らかな曲面・シャープエッジが出にくいということである。

- 5       したがって、焼結積層造型工法において製作された粉末樹脂からなる粉末焼結積層樹脂模型をロストワックス精密鑄造に適応させると、鑄造品の仕上がり表面が粗く商品価値が大きく減衰することになる。このため、粉末焼結積層樹脂模型の表面凹凸を平滑に改善する必要がある。

10

#### 発明の開示

- このため、この発明に係るポラスな凹凸表面を有する粉末焼結積層樹脂模型の表面平滑化法は、前記粉末焼結積層樹脂模型（A）を、可使時間1～5分、粘度7～30Pa・sの2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）に浸漬して減圧し、前記樹脂模型（A）の表面に2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）を含浸させる樹脂含浸工程と、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が含浸した前記粉末焼結積層樹脂模型（A）を前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）から引き上げて硬化させる樹脂硬化工程とによって構成されることにある。

- 20       また、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が多官能ポリイソシアネート成分（a）と多官能ポリオール成分（b）から成り、多官能ポリイソシアネート成分（a）の平均官能基数が2.0～4.0、多官能ポリオール成分（b）の平均官能基数が3.0～5.0、NCO/OH比が7.0～1.0であることが望ましい。

- 25       さらに、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が常温で液状の可塑剤（c）を10～30%含有し、下記化学構造式にて示されるポ

リエーテル鎖を 5 - 35 重量%含有することが望ましい。



- 5      さらにまた、前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）が急速硬化する段階で、可塑剤（c）を相分離ミクロ分散せしめることが望ましい。

また、ロストワックス精密鑄造法において、本発明に係る方法によって平滑化された表面を有する粉末焼結積層模型を用いることが望ましい。

10      しい。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、樹脂模型の一例を示した平面図であり、第 2 図は、第 1 図で示した樹脂模型の一部を拡大した一部拡大断面図であり、第 3 図は、第 2 図の一部をさらに拡大した拡大断面図であり、第 4 図は、樹脂含浸工程を示した説明図であり、第 5 図は、樹脂硬化工程を示した説明図であり、第 6 図は、樹脂硬化工程後の樹脂模型の一部拡大断面図である。

15

#### 20      発明を実施するための最良の形態

第 1 図～第 6 図は本発明の実施の形態に係わる焼結積層樹脂模型（以下、樹脂模型）の表面平滑化を行う工程を表したものである。図に従って、本発明の形態を説明する。

第 1 図は、焼結積層樹脂模型の一例として自動車ハンドル用の樹脂模型 A を示す。これは、ポリスチレン粉末を焼結積層した樹脂模型であり、この自動車ハンドルの樹脂模型 A の外周部位の一部を拡大した

25

のが第 2 図であり、さらにその拡大図が第 3 図である。この第 2 図及び第 3 図において示されるように、融着された微粉末ポリスチレン粒子 C は積層ピッチ H で階段状に積層されている。

第 4 図は、可使時間 1 ～ 5 分、粘度 3 0 m P a s 以下の 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 B を入れた槽 D に図 1 の樹脂模型 A を浸漬し、減圧弁 E を開いて、真空ポンプ G で減圧状態を示したものである。樹脂模型 A の表面から気泡 F が発生し、外気と連通している模型内部の空隙部位 I （図 3）の空気が排出され、この空隙部位 I に 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 B が浸透する。以上が樹脂含浸工程である。尚、J は、圧力計を示す。

第 5 図は、2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 B の槽 D より引き上げ、余剰付着した 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 B が雫 K となって落下している状態を示したものである。この状態で可使時間が経過すると模型に含浸した 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液 B は硬化しはじめ、約 15 ～ 3 0 分後にはタックフリーとなり硬化する。以上が樹脂硬化工程である。尚、L は蓋部を示す。

第 6 図は、樹脂硬化工程後の樹脂模型 A の外周部位を拡大したものである。階段状に積層されたポリスチレン粒子 C の層の表面に樹脂液 B が付着硬化し、結果的に階段状表面 M が円周状表面 N に接近していることを示している。つまり、第 2 図の凹凸表面状態が平滑化されていることを示すものである。

以下、本発明に使用される 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）について説明する。

前記 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（B）はポリイソシアネート成分（a）とポリオール成分（b）の 2 成分からなるものである。ポリイソシアネート成分（a）とは、1 分子中に 2 個以上のイソシアネー

ト基を含有する化合物であり、ポリオール成分（b）とは1分子中に2個以上の水酸基を含有するものである。イソシアネート基は非常に反応性に富んだ官能基であり、活性水素を持つ水酸基、アミノ基又はチオール基と反応する。アミノ基又はチオール基とは瞬間的に反応するため、5 反応性に乏しいイソシアネート成分と反応性に乏しい芳香族アミンなどに限定適応されるが、あまりにも早く反応するためにその組み合わせは多用されていない。

ポリイソシアネート成分（a）としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートがある。

10 芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートが代表的である。トリレンジイソシアネートは、製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には2,4-体と2,6-体の混合比によりTDI—100（2,4-TDI 100%）、TDI—80（2,4-TDI 80% 2,6-TDI 20%）、TDI—65（2,4-TDI 65% 2,6-TDI 35%）、が市販されている。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、これも製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には純MDIとポリメリックMDIがある。純MDIとは2核体であり、ポリメリックMDIとは多核体であり、純

15 MDIは蒸留にて単離され、釜残としてポリメリックMDIが残る。ポリメリックMDIは、製造条件によって多核体数が異なるために、各種のポリメリックMDIが核メーカーより市販されている。また、ナフタリン核にイソシアネート基を持たせたナフタレンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートキシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート

20 25

が挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネートを水添した水添キシリレンジイソシアネートやMDIを水添した水添MDIが挙げられる。

通常、ポリイソシアネートは反応性に富むため、また揮発性のある  
5 ポリイソシアネートは毒性が強いため、色々な変成を施して使用されている。ウレタン変性、二量化、三量化、ポリカルビジイミド化、ウレア変性、プレポリマー化、ブロック化などがある。これらはイソシアネート基の高反応性を利用して自己縮合させたり、活性成分を介してジョイントさせ、末端にイソシアネート基を残したものである。

10 ポリオール成分（b）としては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、アミンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ブタジエンポリオールがある。低分子ポリオールとしては、エチレングリコール・プロピレングリコール・1-4ブタンジオール・グリセリン・トリメチロールプロパン・ペンタエリスリトール  
15 などが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、上記低分子ポリオールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加した各種分子量のポリエーテルポリオールが市販されている。エチレンオキサイド単独付加、プロピレンオキサイド単独付加、混合付加、順次付加など色々な付加方式によって、末端水酸基は1級・2級となる。こ  
20 れによって末端水酸基の反応性が異なり、付加鎖がエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドで、親水性が各種各様となるポリエーテルポリオールが市販されている。

アミンポリオールとは、アンモニア・エチレンジアミン等の低分子  
アミンにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加せしめた  
25 ものである。よって分子内に3級窒素を含有することになり、イソシアネートの反応性を促進させる効果を保有したポリオールである。急

速硬化を行う本発明には欠かせない成分である。

ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸と低分子ジオールをエステル化にて分子末端を水酸基としたものである。二塩基酸と低分子ジオールの種類を選択調整、分子量の調整、多官能低分子ポリオールの少量使用などにて多種多様なポリエステルポリオールとなる。また、 $\varepsilon$ -カプロラクタムの開環重合にて得られるラクトンポリエステルポリオールもある。これらにアルキレンオキサイドを付加することによって、ポリエステル鎖とポリエーテル鎖を持ったものがあり、非常に多様性があるものである。

10      アクリルポリオールとしては、メチルアクリレートやメチルメタアクリレートに末端水酸基を含有するアクリルモノマーを重合させたものであり、アクリル鎖の中に複数の水酸基を持ったアクリルオリゴマーである。アクリルモノマーの種類を選択し、分子量を調整することによって形成された各種のアクリルポリオールが市販されている。造  
15      膜するレベルまで重合度を上げ、高分子化して有機溶剤に溶解させた樹脂液は、脂肪族ポリイソシアネートによってわずかな架橋を行うことで耐候性に優れた塗料となる。ブタジエンポリオールとしては、末端に水酸基を含有するブタジエンと二重結合を有する化合物との共重合物である。比較的疎水性の強いポリオールである。

20      ポリオール成分とポリイソシアネート成分のウレタン化反応を促進する触媒としては、金属触媒及びアミン触媒がある。金属触媒としては、オクチル酸亜鉛・オクチル酸鉛やジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート等が挙げられる。アミン触媒としては、トリエチレンジアミン、NN-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン  
25      ン等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール成分中に添加される。

ポリイソシアネート成分（a）とポリオール成分（b）との配合量は、NCO基数とOH基数を計算し、通常NCO基数とOH基数の比率（NCO/OH）が1.0近辺に成るように設計される。尚、（NCO/OH）=1.0とは、イソシアネート基と水酸基の数が同数であり、きちっと反応が終了する設計であり、つまり最高の強度を発現する領域である。本発明ではポリイソシアネート成分（a）の平均官能基数を2.0以上（好ましくは、2.0～4.0）、ポリオール成分（b）の平均官能基数を3.0以上（好ましくは、3.0～5.0）と多官能とすることで、（NCO/OH）は0.7～1.0に設定されている。好ましくは0.7～0.9である。より好ましくは0.75～0.85である。これにて、ポリイソシアネート成分（a）の単位当たりの使用量を減じることができるので、消失模型とした場合、恒温時、軟化・溶融・分解・燃焼が起こりやすい特徴が発現する。

この反応硬化性樹脂（B）は下記化学構造式にて示されるポリエーテル鎖を含有するものである。



このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構造であり、反応硬化性樹脂（B）中のポリエーテル鎖は5%以上35%以下で含有されるものである。ポリエーテル鎖はソフト成分であるから、35%より高く含有させると硬化物の硬度がショアー硬度65より小さくなり、ゴム弾性が強く発現するためポリスチレン粉末焼結積層樹脂模型との硬度バランスが取れなくなるからである。

以下、本発明に使用される可塑剤（c）について説明する。

本発明に使用する可塑剤（c）とは、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物で室温において液状のものが好ましい。可塑剤（c）としては、エステル系可塑剤、エーテル系可塑剤、エステル・エーテル系可塑剤が挙げられる。具体的に、エステル系可塑剤としては、ジオクチルアジペート（DOA）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）が代表的である。その他、酢酸ベンジル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸イソペンチル、エチレングリコール安息香酸ジエステル、ポリエチレングリコール安息香酸ジエステル、プロピレングリコール安息香酸ジエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸ジエステル、エチレングリコールジオリエート、ポリエチレングリコールジオリエート、プロピレングリコールジオリエート、ポリプロピレングリコールジオリエート等が挙げられる。エーテル系可塑剤としては、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トロエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。エーテルエステル系としては、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等が挙げられる。

また、可塑剤（c）は下記化学構造式によって示されるポリエーテル鎖を含有するものが好ましい。



5

このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構造であり、可塑剤（c）中のポリエーテル鎖は0-80%含有するものである。

常温で液状の可塑剤（c）を高含有させると、可塑剤（c）が樹脂模型の表面へブリードし、ベタツキ・タックが発生する。そこで、できるだけ可塑剤を高含有させるには、可使時間5分以内で急速硬化せしめ、可塑剤（c）が硬化樹脂から相分離し、硬化樹脂の3次元網目構造内にミクロ分散状態にて閉じこめられる状態とすることが有効であることを、本出願人は見出した。この様な相分離ミクロ分散構造は言葉で表現するならば、蜂の巣状の硬化樹脂の中に幼虫となる可塑剤（c）が存在していると表現できる。蜂の巣状の硬化樹脂は強度物性に優れた構造であり、可塑剤（c）を蜂の巣内にて大切に保存し、外部へ放出しない構造である。よって、可塑剤（c）は硬化物表面ににじみ出し、タック発生を引き起こすことはない。相分離ミクロ分散構造を取らない時は、可塑剤は硬化樹脂中に溶解することになり、飽和状態以上になると可塑剤は硬化物表面ににじみ出し、タックが出、にじみ出しが多いとベタツキが発生し易くなる。このような相分離ミクロ分散構造は電子顕微鏡によって確認することができる。相分離ミクロ分散構造を助成するには可使時間5分以内で急速硬化せしめることが必要である。好ましくは3分以内である。可使時間が5分より長くなると、相分離ミクロ分散が完結しにくくなり、また模型製作時脱

25

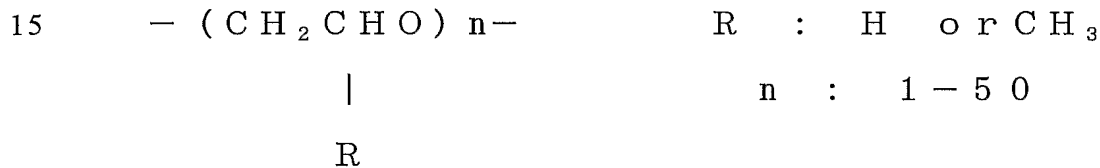
型に 1 日以上必要となり模型製作上迅速性が失われる。

反応硬化樹脂液（B）として存在する時点では、可塑剤（c）は均一溶解状態が必要であり、反応硬化する段階で硬化樹脂から相分離ミクロ分散が助成され、反応硬化完結時点ではミクロ分散した可塑剤を  
5 包含し表面へのブリードを妨げるものである。こう言った微妙なバランスの上に組成が構成されるものである。つまり、可塑剤（c）と反応硬化性樹脂の親水性・疎水性のバランスをうまく調整された領域に設計されるものである。親水性セグメントとしては、アルキレンオキサイド鎖が有効であり、疎水性セグメントとしては炭化水素鎖が有効  
10 である。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、使用する原料モノマーの選択によって決定される。これらの親水性と疎水性のバランスはある程度乖離させた設計が必要である。反応硬化性樹脂液（B）にエチレンオキサイド鎖を多用すると親水性が強くなるし、プロピレンオキサイド鎖にするとエチレンオキサイド鎖よりは親水性が  
15 弱まる。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖を少なくすると疎水性が強い反応硬化性樹脂液（B）となり、親水性と疎水性を有る範囲内で調整することができる。同様に可塑剤（c）に含有されるエチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖の含有量を調整することにより、可塑剤（c）の親水性と疎水性を有る範囲内で調整す  
20 ることができる。また可塑剤（c）のアルキレンオキサイド鎖以外の末端化学構造を変えることにより、疎水性の強さを変化させることができる。例えば、末端をアルキルエーテルとする場合、メチルエーテル・エチルエーテル・ブチルエーテル・フェニルエーテルと変化するに従って疎水性が大きくなる。このように、可塑剤（c）の化学構造  
25 と使用量、反応硬化性樹脂液（B）の化学構造と使用量を変えて相分離ミクロ分散する領域範囲を設定するものである。これらの親水性セ

グメント・疎水性セグメントは、モノマーの二重結合の光熱ラジカル重合・カチオン重合やエポキシ／アミンの付加重合・ポリオール／ポリイソシアネートの付加重合等の化学反応において３次元網目構造を取るように連結されるものである。

- 5        こう言ったバランスの下に設定される反応硬化性樹脂（Ｂ）中の常温液状の可塑剤（ｃ）の含有量は１０～３０重量％である。３０重量％より多くなると、相分離ミクロ分散適量以上となり硬化物表面にブリード・タックが発生する。１０重量％より少なくなると、脱ロウ・焼成工程にて樹脂模型の加熱分解流失が悪くなり、鑄型にヘヤークラック・亀裂発生を起こす原因となる。

一方、樹脂模型が脱ロウ工程・焼成工程の高温時、軟化・熱分解・流失・燃焼し易くするためには、下記化学構造式において示されるアルキレンオキサイド鎖を樹脂骨格や可塑剤分子内に埋め込むことが有効であることを見出した。



- このアルキレンオキサイド鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・溶融・燃焼し易いセグメントである。このセグメントが硬化樹脂の中にちりばめられているために、溶融・分解・流失・燃焼が程良く完結されるものである。このアルキレンオキサイド鎖は反応硬化性樹脂本体及び可塑剤に埋め込まれるものであり、反応硬化性樹脂本体と可塑剤から基本的に構成される反応性硬化樹脂液（Ｂ）中に５～３０重量％含有するものである。好ましくは、１０～２５重量％である。３０重量％より多くなると非常に柔らかい樹脂となり、模型としての形状保持が難しい硬さとなる。５重量％より少なくなると、

加温高温時の軟化・分解・溶融・燃焼が悪くなり焼失模型としての焼失性が損なわれることになる。

このように、2液反応硬化性樹脂液（B）の樹脂組成の設定には、樹脂と可塑剤の親水性疎水性のバランス・樹脂の量と可塑剤量のバランス・硬化の速さと硬化物の硬さのバランス・などが相互に関与するものであり、それらのバランスが取れた適応範囲が本発明にて限定する請求範囲である。

2液反応硬化性樹脂液（B）の実施例を挙げると次の通りである。

3つ口コルベンにクルードMDI（NCO＝32％）34重量部、  
可塑剤として、ジ2エチルヘキシルアジペートを14重量部仕込み均一溶解後、ポリプロピレングリコール（MW＝400）2重量部を仕込み、均一攪拌溶解後、徐々に昇温し、80℃で5時間攪拌し、ウレタン化して末端NCOのウレタンプレポリマーとした。次いで消泡剤0.01重量部を仕込み均一混合溶解させた。これをポリイソシアネート成分（a）とした。

次いで、4つ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物（MW300）5.0重量部及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキサイド付加物（MW＝4400）28重量部、可塑剤としてジ2エチルヘキシルアジペート17重量部を仕込みキャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空で100℃1時間脱水した。50℃以下に徐冷し、消泡剤0.01重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.5重量部を仕込み、70℃で1時間均一攪拌混合した。これにオクチル酸亜鉛1％キシレン溶液を添加し、可使時3分に調整した。これをポリオール成分（b）とした。ポリオール成分（b）とポリイソシアネート成分（a）の配合比は1：1（重量比）である。

尚、本発明の平滑化に使用されるポリスチレン粉末焼結積層造型体

と表面平滑化に使用する 2 液反応硬化性樹脂の接着性を評価した結果は下記の通り良好であった。

(密着性試験)

5 接着評価試験体を作成する。この接着評価試験体として、ポリスチレン粉末焼結積層板をサンドペーパー掛けし、フラットな面を作成した。実施例において記載した 2 液反応硬化性樹脂液に、前記焼結積層板を浸漬し、減圧して含浸させて引き上げ、30 分日乾燥硬化させた試験体、1 日乾燥硬化させた試験体を作成した。そして、試験体のフラット面に幅 1 mm にてクロスカットし、100 個の碁盤目を形成し、  
10 この 100 個の碁盤目クロスカット上に粘着テープを貼り付け勢いよく引き剥がし、2 液反応硬化性樹脂液硬化層の剥離を肉眼判定した。

(試験結果)

その結果、30 分日乾燥硬化させた試験体及び 1 日乾燥硬化させた試験体のどちらも剥離は無く 100 / 100 であった。

15 (表面平滑化試験)

試験体を作成する。ポリスチレン粉末焼結積層板を無処理試験体とし、本発明に係る方法において表面処理されたポリスチレン粉末焼結積層板を評価試験体とした。前記試験体の表面を軽く指でさすって、表面の平滑性を感触評価した。

20 (試験結果)

その結果として、ポリスチレン粉末焼結積層板無処理試験体が表面凹凸を強く感じたのに対して、2 液反応硬化性樹脂液に含浸させて硬化させたポリスチレン粉末焼結積層板は表面凹凸が非常に少なくなった感じがした。

### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明よれば、ポーラスな粉末焼結積層模型の表面から2液反応硬化型ウレタン樹脂液をさせることにより、

(1) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液が超低粘度であるため、2液  
5 混合が素早く完結し、ポーラスな粉末焼結積層模型を浸漬して減圧させることで、外部連通内部空間の空気と簡単に置換され、含浸する効果が発現する。

(2) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液が超低粘度であるため、含浸・  
10 引き上げ時、過剰付着成分がすぐに垂れ落ちるため、均一被覆効果が発現する。

(3) 含浸工程終了後、2液反応硬化型ウレタン樹脂液の可使時間経過時、白化するので硬化の進行を肉眼判定出来る。

(4) 含浸工程終了後、2液反応硬化型ウレタン樹脂液の可使時間  
15 経過後30～60分後にはタックフリーとなり、持ち運びが可能となる。

(5) 2液反応硬化型ウレタン樹脂液は反応硬化タイプであり、固体表面への接着性が良好である。また、部分含浸状態においてポーラスな凹凸面を被覆することになりアンカー効果も発現されて接着性は良好である。

20 (6) ポーラスな粉末焼結積層模型の表面からポリスチレン微粒子の脱落を防止し、模型全体の強度を向上させる効果が発現する。

(7) 特に、模型の薄肉エッジ部位の曲げ強度をアップさせることができ、ちょっとした応力による破損を防止する効果が発現する。

(8) ポーラスな粉末焼結積層模型の中空部位の表面を平滑化する  
25 効果が発現する。特に流体が流れる中空管部位を保有する模型には最適である。これは通常の刷毛塗り工法やスプレー塗布工法では対処出

来ない。

( 9 ) 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液の硬化層は脱ロウ工程において液状可塑剤や熱分解低分子化合物が流出するので、脱ロウ効果を有する。

- 5 ( 1 0 ) 2 液反応硬化型ウレタン樹脂液の硬化物は、熱軟化・分解し易い組成にて構成されており、ロストワックス精密鑄造模型として使用された時、焼成工程にて燃焼し残留配分は非常に少ない。

- 10 ( 1 1 ) ロストワックス精密鑄造模型として使用され、精密鑄造品の鑄肌は非常に滑らかになり、鑄造品の仕上がり状態に見映えの向上が認められる。

( 1 2 ) 特に内部に気体や流体が流れるマニホールドのような中空精密鑄造品では、その内面が平滑であることが好ましく、本発明による製造方法に大きな優位性がある。

等の効果が発現する。

## 請 求 の 範 囲

1. ポーラスな凹凸表面を有する粉末焼結積層樹脂模型(A)を、  
 可使時間1～5分、粘度7～30Pasの2液反応硬化型ウレタン樹  
 5 脂液(B)に浸漬して減圧し、前記樹脂模型(A)の表面に2液反応  
 硬化型ウレタン樹脂液(B)を含浸させる樹脂含浸工程と、

前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)が含浸した前記粉末焼結  
 積層樹脂模型(A)を前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)から  
 引き上げて硬化させる樹脂硬化工程とによって構成されることを特徴  
 10 とする表面平滑化法。

2. 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)が多官能ポリイソ  
 シアネート成分(a)と多官能ポリオール成分(b)から成り、多官  
 能ポリイソシアネート成分(a)の平均官能基数が2.0～4.0、  
 多官能ポリオール成分(b)の平均官能基数が3.0～5.0、NC  
 15 O/OH比が7.0～1.0であることを特徴とする請求項1に記載  
 の表面平滑化法。

3. 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)が常温で液状の可  
 塑剤(c)を10～30%含有し、下記する化学構造式で示されるポ  
 20 リエーテル鎖を5～35重量%含有することを特徴とする請求項1～  
 2に記載の表面平滑化法。



25

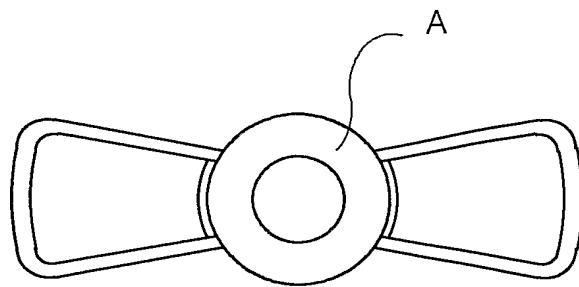
4. 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(B)が急速硬化する

段階で、可塑剤（c）を相分離ミクロ分散せしめることを特徴とする請求項 1 ～ 3 に記載の表面平滑化法。

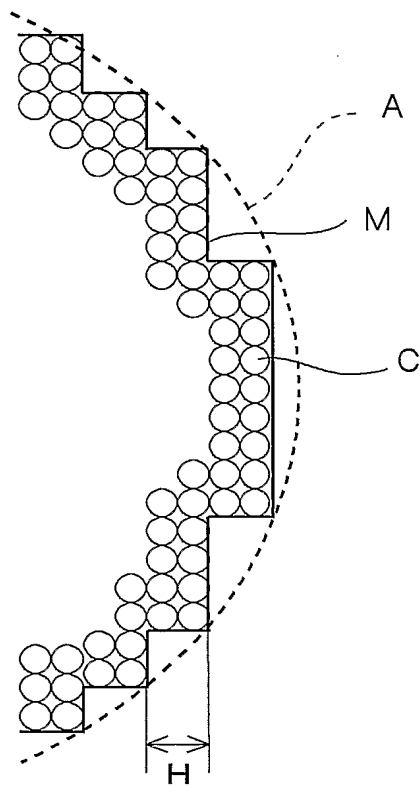
5. 請求項 1 ～ 4 に記載の方法によって平滑化された表面を有する粉末焼結積層模型を用いたロストワックス精密鑄造法。

1/5

第 1 図

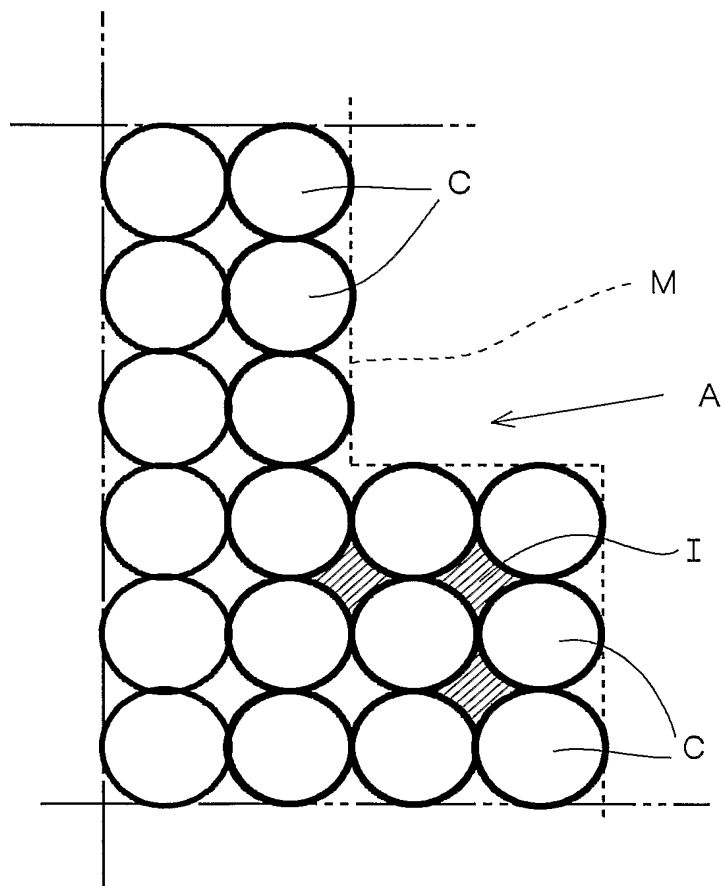


第 2 図



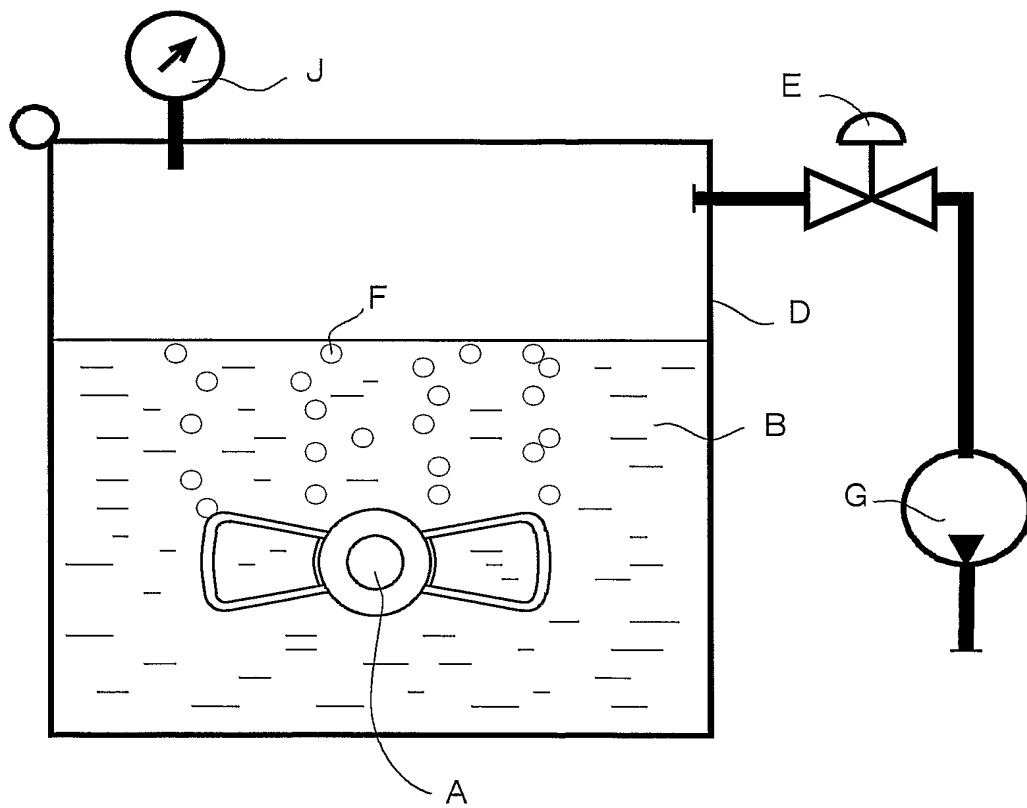
2/5

第 3 図



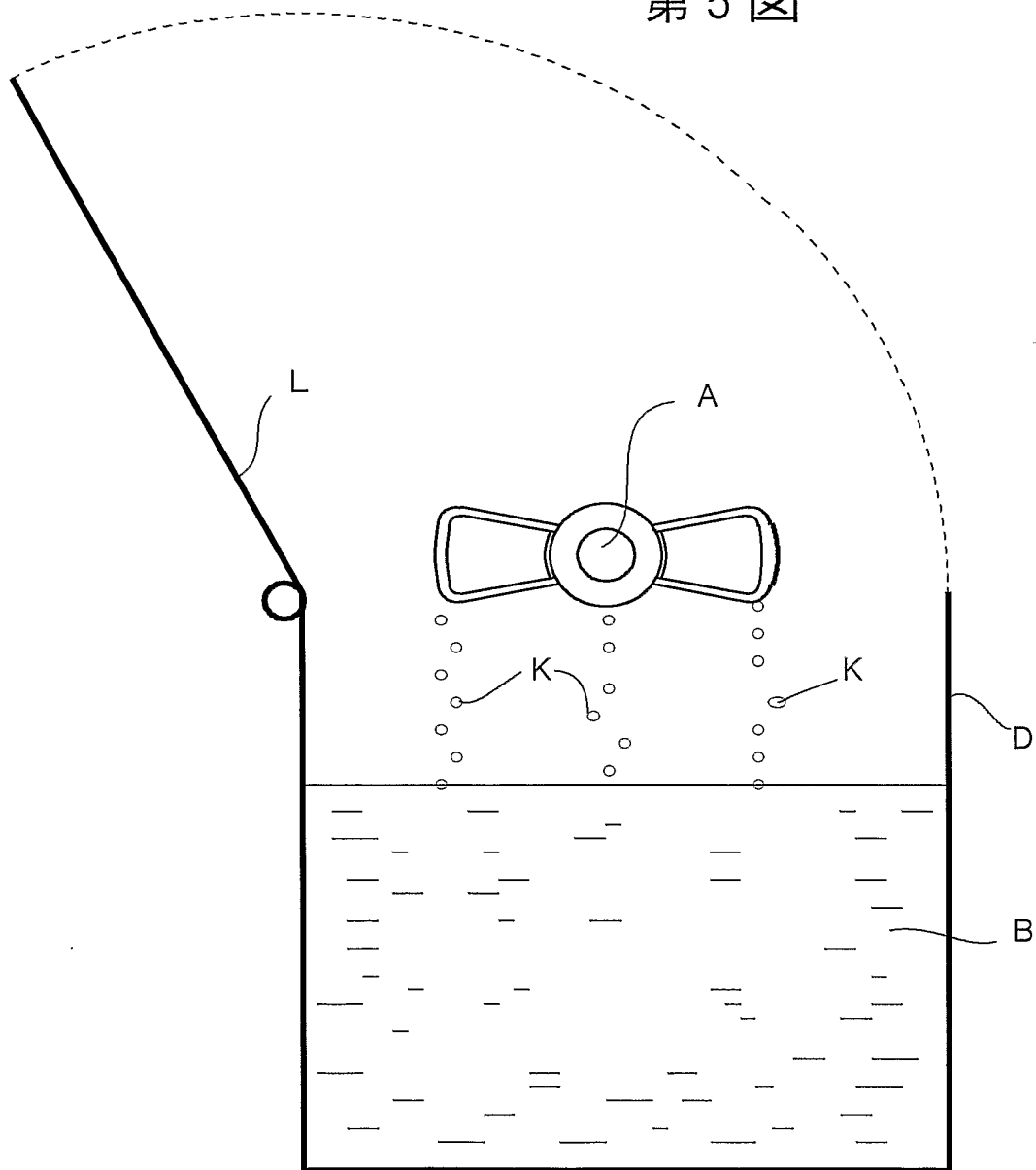
3/5

第 4 図



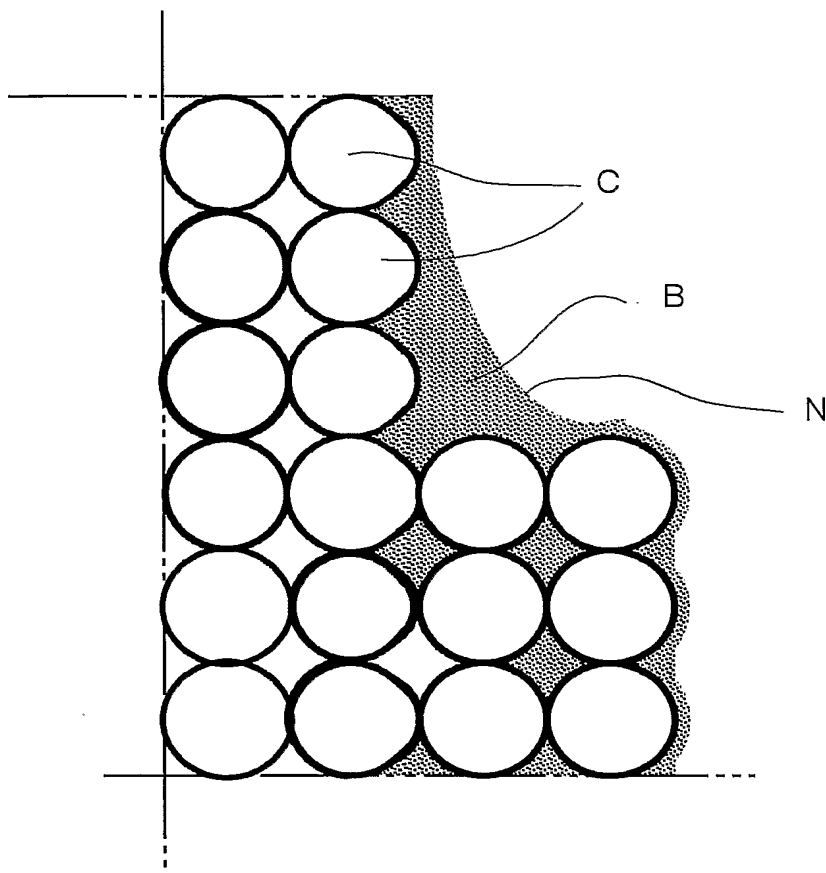
4/5

第 5 図



5/5

第 6 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000596

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B22C7/02, 9/04, 9/10, B29C41/14, 59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B22C7/02, 9/04, 9/10, B29C41/14, 59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-122160 A (Shonan Design Kabushiki Kaisha), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 53-125227 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 01 November, 1978 (01.11.78), (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April, 2004 (23.04.04)

Date of mailing of the international search report

18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B 22 C 7/02, 9/04, 9/10  
B 29 C 41/14, 59/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B 22 C 7/02, 9/04, 9/10  
B 29 C 41/14, 59/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2004-122160 A (湘南デザイン株式会社) 2004.04.22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 53-125227 A (三菱重工業株式会社) 1978.11.01 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國方 康伸

4 E

9 4 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3423